

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 531.508

Classé Internat. 3 07 c

Mis en lecture le: 23-4-1975

Le Ministre des Affaires Économiques.

Via la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Via la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Via le procès-verbal dressé le 23 octobre 1974 à 15 h. 15

au Service de la Propriété Industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: HENKEL & C^{ie}. GmbH,
Henkelstrasse 67, Dusseldorf (Allemagne),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention, pour: Procédé de préparation d'acides éther-polycar-
boxyliques,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Allemagne (République Fédérale) le 24 octobre
1975, n° F 23 53 176.2.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) si nés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 23 avril 1975

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur général.

R. RAUX

021388

BE 4785

La Société dite : HENKEL & Cie. GmbH


à Dusseldorf (R.F.A.)

"Procédé de préparation d'acides éther-polycarboxyliques"

Convention Internationale : Demande de brevet de la République
Fédérale d'Allemagne P 23 53 176.2 déposée le 24 octobre 1973.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'acides éther-polycarboxyliques par réaction des sels alcalins d'acides éther-carboxyliques en présence de carbonates alcalins, de bicarbonates alcalins ou d'hydroxydes alcalins, avec l'anhydride carbonique à chaud et sous pression.

On sait que les acides éther-polycarboxyliques et leurs sels alcalins constituent de bons complexants, en particulier vis-à-vis des ions qui provoquent la dureté de l'eau. Mais le fait qu'on ne disposait pas de procédé économique de préparation de ces produits s'opposait à leur utilisation pratique.



Il existe donc un besoin en un procédé permettant de préparer ces composés à l'échelle industrielle.

La demanderesse a précisément trouvé un procédé de préparation des acides éther-polycarboxyliques, procédé qui se caractérise en ce que l'on fait réagir des acides éther-carboxyliques de formule générale :

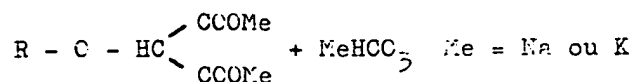
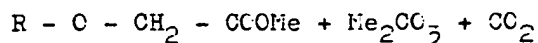


dans laquelle R représente un radical alkyle en C_1-C_{22} à chaîne droite ou ramifiée, éventuellement substitué par des groupes hydroxy ou carboxyle ou interrompu par des atomes d'oxygène et R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur en C_1-C_4 , à l'état de sels alcalins et en présence de carbonates alcalins, de bicarbonates alcalins ou d'hydroxydes alcalins et éventuellement de catalyseurs à base de métaux lourds et de diluants inertes, avec l'anhydride carbonique, à des températures de 200 à 350°C, de préférence de 250 à 300°C, sous pression, de préférence sous une pression manométrique supérieure à 200 atmosphères, après quoi, le cas échéant, on transforme les sels alcalins d'acides éther-polycarboxyliques obtenus dans la réaction en acides libres de manière connue en soi.

Le brevet allemand n° 1.185.602 décrit la préparation du malonate de potassium ou de l'acide malonique par carboxylation de l'acétate de potassium à l'aide de l'anhydride carbonique sous pression, en présence de carbonate de potassium et de catalyseurs à base de métaux lourds, à des températures d'environ 300°C. Mais une transposition de cette réaction, comportant des conditions sévères de pression et de température, aux acides éther-carboxyliques qui sont labiles, était exclue pour le technicien en la matière, car il est de notoriété générale que les éthers, à la métallisation à chaud, subissent très facilement une scission.

Le fait que l'on ait constaté selon l'invention que les

sels alcalins des éthers d'acides α -hydroxycarboxyliques de formule générale ci-dessus pouvaient être carboxylés avec des rendements élevés en présence de carbonates alcalins, de bicarbonates alcalins ou d'hydroxydes alcalins et d'anhydride carbonique sous pression, dans des conditions de température déterminées, est d'autant plus surprenant. La carboxylation s'effectue sur l'atome de carbone en position α du groupe carboxyle. Dans le cas d'acides éther-carboxyliques qui portent plusieurs groupes carboxyle dans la molécule, il peut se produire une carboxylation sur tous les atomes de carbone qui se trouvent en position α d'un groupe carboxyle, ou bien il peut se produire une carboxylation uniquement sur un atome de carbone en position voisine d'un groupe carboxyle. Le taux de carboxylation dépend dans une mesure très importante des conditions de réaction observées. La carboxylation des acides éther-carboxyliques s'effectue en présence d'un carbonate alcalin selon le schéma ci-après :



Dans cette réaction, le carbonate alcalin sert, d'une part, d'agent déprotonisant et, d'autre part, d'agent neutralisant et stabilisant du groupe carboxyle formé. Pour parvenir à de bons rendements en acide éther-polycarboxylique, il est donc recommandé d'utiliser pour chaque groupe carboxyle au moins la quantité stoechiométrique de carbonate alcalin. Cependant, il est avantageux d'utiliser un certain excès de carbonate alcalin. Les mêmes observations s'appliquent à la carboxylation des acides éther-carboxyliques en présence de bicarbonates ou d'hydroxydes alcalins.

Les produits de départ de la préparation selon l'invention des acides éther-polycarboxyliques sont tous les acides éther-

carboxyliques qui remplissent les conditions illustrées par la formule générale ci-dessus. Comme exemples de ces composés appropriés à la carboxylation, on citera les sels alcalins des acides méthylglycolique, éthylglycolique, butylglycolique, laurylglycolique, des acides alkylglycoliques dans lesquels les radicaux alkyle contiennent de 12 à 18 atomes de carbone, les produits d'éthérification de l'acide glycolique par des composés d'addition de l'oxyde d'éthylène sur des alcools, en particulier sur des alcools gras et, par exemple, l'éther glycolique du produit de condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool laurylique, l'éther glycolique du produit de condensation de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool myristylique, l'éther glycolique du produit de condensation de 6 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool stéarylique, ainsi que l'acide diglycolique, l'acide éthylène-bis-glycolique, l'éther lactique de l'acide glycolique. Les métaux alcalins des sels de ces acides sont surtout le potassium et le sodium. Les sels alcalins d'acides éther-carboxyliques utilisés comme produits de départ dans le procédé selon l'invention doivent être aussi secs que possible, car il est recommandé d'éviter dans la réaction la présence de quantités d'eau importantes.

Les sels alcalins d'acides éther-carboxyliques, utilisés comme produits de départ dans l'invention, peuvent être préparés par des procédés décrits antérieurement. Cette préparation ne constitue pas un objet de l'invention.

Parmi les sels alcalins d'acides éther-carboxyliques, les sels de potassium ont donné les meilleurs résultats, en combinaison avec le carbonate de potassium. Mais on peut également travailler avec d'autres combinaisons, par exemple avec des sels de sodium et du carbonate de potassium, du bicarbonate de potassium ou de l'hydroxyde de potassium, des sels de potassium avec du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium ou de

l'hydroxyde de sodium et des sels de sodium avec du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium c. de l'hydroxyde de sodium, ou finalement des mélanges de carbonates alcalins, de bicarbonates alcalins ou d'hydroxydes alcalins.

Conformément à l'invention, on fait réagir les sels alcalins des acides éther-carboxyliques avec de l'anhydride carbonique sous pression, en présence de carbonates alcalins, de bicarbonates alcalins ou d'hydroxydes alcalins. La pression peut varier dans des limites très étendues. On peut parvenir à la réaction recherchée en travaillant à des pressions manométriques relativement faibles, par exemple d'environ 10 à 50 atmosphères. Mais, en général, pour parvenir à de bons rendements, il est recommandé de travailler à une pression d'anhydride carbonique supérieure à 200 atmosphères relatives à la température de réaction. La limite supérieure de la pression n'est fixée que par la nature des appareils dont on dispose. En fait, la pression peut aller de 1000 à 2000 atmosphères et même au-dessus. Cette pression peut être réalisée à l'aide de pompes ou de compresseurs appropriés. Au laboratoire, on peut envoyer de l'anhydride carbonique liquide ou solide dans le récipient de réaction refroidi et sous vide. L'anhydride carbonique, comme les autres réactifs auxiliaires, peut être recyclé.

Dans le procédé selon l'invention, la température de réaction constitue un facteur très critique, car on doit éviter une décomposition des acides éther-carboxyliques. Pour parvenir à une réaction suffisamment rapide pour pouvoir être industrielle, il faut opérer à des températures supérieures à 200°C. Mais, si possible, il ne faut pas dépasser 350°C si, simultanément, on n'empêche pas la décomposition par l'application de très hautes pressions. L'intervalle de température de 250 à 300°C constitue l'intervalle de température préféré. La température optimale dépend du taux de carboxylation recherché, des propriétés de

tes, d'halogénures ou de sulfates, d'acétates, de formiates, d'oxalates ou de sels d'acides gras. La poudre de fer et la poudre de zinc ont donné des résultats particulièrement satisfaisants en tant que catalyseurs du procédé selon l'invention.

La quantité de catalyseur peut varier dans des limites étendues, de 0 à 15 % en poids; elle représente de préférence de 0,5 à 5 % du poids du mélange de réaction.

Il s'est en outre avéré avantageux d'introduire dans le mélange de réaction des substances inertes à grande surface spécifique comme le kieselguhr la silice à l'état de fine division, le coke en poudre, l'alumine à l'état de fine division, afin d'améliorer les propriétés mécaniques-physiques du mélange et d'empêcher une éventuelle formation de grumeaux. La mise en oeuvre industrielle du procédé en est considérablement facilitée. La quantité d'additif inerte peut varier dans des limites très étendues et est déterminée en premier lieu par les caractéristiques de l'appareil utilisé.

Finalement, la réaction peut également être effectuée en présence d'un diluant inerte, tel que le benzène, le naphthalène, le diphényle, l'oxyde de diphényle ou l'huile de paraffine. La quantité de diluant est de préférence réglée de manière à obtenir un mélange pompable.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en continu ou en discontinu. Ainsi, par exemple, on peut travailler par la technique en couche fluidisée ou en couche tourbillonnaire. En opération discontinue, il est recommandé d'utiliser comme récipients de réaction des autoclaves équipés de dispositifs d'agitation ou montés sur rouleaux.

Pour isoler le produit de réaction recherché, on peut dissoudre la totalité du mélange de réaction dans l'eau et filtrer les constituants insolubles, tels que le catalyseur et les produits secondaires. A partir de la solution aqueuse, une acidifi-

onction à l'état d'un acide minéral ou un traitement par échange ionique, à l'état solide permet de libérer les acides éther-carboxyliques ou l'on isole ensuite par des techniques usuelles.

Ces acides peuvent être utilisés avec de très bons résultats comme agents complexants. Dans de nombreux cas, en particulier lorsque on utilise ces acides comme complexants de la dureté de l'eau dans des produits de lavage et de nettoyage, il n'est pas nécessaire de préparer les acides éther-carboxyliques libres; on peut utiliser avec d'aussi bons résultats leurs sels alcalins. On peut également utiliser directement les mélanges de produits obtenus conformément à l'invention après simple séparation du catalyseur et des additifs inertes.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLES

Dans tous les exemples qui suivent et sauf indication contraire, on a opéré de la manière suivante : les produits de départ séchés et anhydres ont été broyés finement dans un broyeur à boulets et chauffés dans un autoclave résistant aux fortes pressions, de 500 ml de capacité, sous pression d'anhydride carbonique.

On appelle "pression initiale" la pression de l'anhydride carbonique dans l'autoclave au début du chauffage. Mais, tenu compte de la température critique de l'anhydride carbonique, cette pression a été réglée dans tous les cas à 50°C. On appelle "pression finale" la pression maximale observée à la température de réaction correspondante.

Dans de nombreux cas, l'autoclave a été équipé d'un double intérieur en verre. Ce fait est signalé à chaque fois dans les essais décrits ci-après.

Pour l'isolement du produit de réaction, on a dissous le produit brut dans l'eau et filtré à chaud. Après refroidissement, on a ajouté au filtrat, pour l'acidifier, un échangeur de cations granuleux à l'état acide sous agitation; l'anhydride carbonique se dégage sans former de mousse gênante. On a ensuite filtré l'échangeur d'ions et fait passer la solution aqueuse des acides éther-polycarboxyliques sur une colonne d'échangeur de cations frais pour compléter la conversion en acide. L'éluat a été évaporé à sec sous vide. Le rendement total en acide éther-polycarboxylique obtenu de cette manière correspond à la composition analytique du mélange de réaction.

La composition analytique des acides éther-polycarboxyliques a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse après estérification des acides par le diazométhane, donnant les esters méthyliques qui sont soumis à la chromatographie. Sur les fractions individuelles pures, obtenues par distillation ou par chromatographie en phase gazeuse, on a déterminé les constantes analytiques usuelles.

Dans les tableaux figurant dans les exemples ci-après, les abréviations utilisées ont la signification suivante :

PI : pression initiale d'anhydride carbonique, en atmosphères relatives, mesurée à 50°C.

PF : pression finale de l'anhydride carbonique à la température de réaction observée.

T : température de réaction en degrés centigrades mesurée dans la phase gazeuse.

AT % : composition des acides carboxyliques totaux.

DG : acide diglycolique.

CHT : acide carboxyméthyltartronique (acide 2-oxa 1,1,3-propanetricarboxylique).

DT : acide ditartronique (acide 2-oxa 1,1,3,3-propanetétracarboxylique).

021388

DOA : acide dodécyloxyacétique.

AM + S: acide malonique + produits secondaires.

DOM : acide dodécyloxymalonique.

E-b-G : acide éthylène-bis-glycolique.

EDAM : acide éthanedioxy 1-acétique 2-malonique.

E-b-T : acide éthylène-bis-tartronique.

M-d-G : acide méthyldiglycolique.

OBTC : acide 2-oxabutane 1,1,3-tricarboxylique.

S : produits secondaires.

EXEMPLES 1 à 11 (doublage de verre) et 12 à 18

Mélange de départ :

21,0 g de sel de potassium de l'acide diglycolique(0,1 mole)

78,0 g de carbonate de potassium anhydre (0,56 mole)

8,0 g de silice à l'état de fine division ou néant

1,0 g de catalyseur ou néant.

La durée du chauffage à la température de réaction est indiquée en h en même temps que la température de réaction.

Les résultats des essais sont rapportés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Exem- ple n°	PI	PF	T, °C durée, h	Catalyseur	Additif	AT %
1	300	900	200 3	Fe en poudre 1 g	Silice 8 g	100 DG
2	250	790	250 3	"	"	96,3 DG, 3,7 CMT
3	245	740	260 3	"	"	54,3 DG, 36,4 CMT, 2,4 DT, 6,9 AM+S
4	230	780	270 3	"	"	15,0 DG, 53,1 CMT, 19,2 DT, 12,7 AM+S
5	230	800	275 3	"	"	10,3 DG, 50,0 CMT 19,7 DT, 20,0 AM+S
6	220	735	280 3	"	"	6,8 DG, 39,8 CMT 9,4 DT, 44,0 AM+S

TABLEAU I (suite)

Exem- ple n°	PI	PF	T, °C durée, h	Catalyseur	Additif	AT %
7	220	910	290 3	Fe en poudre 1 g	Silice 8 g	23 DG, 17,1 CMT, 6,7 DT, 53,2 AM+S
8	230	1050	300 3	"	"	39,2 DG, 5,3 CMT, 8,1 DT, 47,4 AM+S
9	85	240	275 3	"	"	33,9 DG, 55,4 CMT 6,5 DT, 4,2 AM+S
10	100	345	275 3	"	"	18,6 DG, 54,8 CMT 13,6 DT, 13,0 AM+S
11	230	800	275 3	Zn en poudre 1 g		12,9 DG, 44,4 CMT, 10,6 DT, 32,1 AM+S
12	250	1050	265 3	Fe en poudre 1 g		58,3 DG, 28,6 CMT, 10,2 DT, 2,9 AM+S
13	240	750	270 1	"	"	40,4 DG, 44,0 CMT, 2,4 DT, 13,2 AM+S
14	240	800	270 3	néant	"	11,5 DG, 46,9 CMT 12,6 DT, 29,0 AM+S
15	250	1020	270 3	Fe en poudre 1 g	néant	9,0 DG, 46,5 CMT, 19,1 DT, 25,4 AM+S
16	240	850	270 3	Cu en poudre 1 g	8 g	43,9 DG, 35,2 CMT 20,9 AM+S
17	240	850	270 3	Couple Cu-Zn 1 g	6 g	15,9 DG, 43,9 CMT 4,2 DT, 29,0 AM+S
18	240	880	270 3	CdC 1 g	4 g	18,7 DG, 49,6 CMT 3,2 DT, 22,2 AM+S

EXEMPLE 19

Mélange de départ :

21,0 g, C, 1 mole, de sel de potassium de l'acide diglycolique

60,0 g, C, 56 mole, de carbonate de sodium anhydre

8,0 g d'Aerosil

1,0 g de fer en poudre.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II
ci-après.

021388

colique

II	PF	T, °C durée, h	AT %
240	800	270 3	29,5 % K-d-G, 52,3 % OBTC, 18,2 % S

EXEMPLES 23 et 24

Mélange de départ :

14,0 g, 0,05 mole, du sel de potassium de l'acide
dodécyloxyacétique

10,5 g, 0,075 mole, de carbonate de potassium anhydre
2,0 g d'Aerosil

au II

Exemple n°	PI	PF	T, °C durée, h	AT %
23	260	830	290 3	84,9 DCA, 14,8 DCM, 0,3 S
24	270	1040	270	73,8 DCA, 26,0 DCM

EXEMPLE 25

Mélange de départ :

21,0 g, 0,1 mole, du sel dipotassique de l'acide
dirglycolique

20,9 g de carbonate de potassium anhydre

PI	PF	T, °C durée, h	AT %
270	1050	270 3	26,2 DG, 50,3 DMT, 14,0 DT, 9,5 AK+S

EXEMPLE 26

Mélange de départ :

21,0 g, 0,1 mole, du sel dipotassique de l'acide
diglycolique

12,0 g, 0,12 mole, de bicarbonate de potassium
4,0 g d'Aerosil

Le mélange est d'abord chauffé pendant 2 h à 270°C. On évacue ensuite l'anhydride carbonique de l'autoclave et on remplace par de l'anhydride carbonique frais jusqu'à une pression

hyl-

01388

manométrique de 150 atmosphères à 255°C. On chauffe ensuite encore 1 h à 270°C.

II	FF	T, °C durée, h	AT %
270 (50°C)	980	270 2	59,3 DG, 56,1 CMT
150 (260°C)	190	270 1	3,8 DT, 0,8 S

EXEMPLE 27

Mélange de départ :

21,0 g, 0,1 mole, du sel dipotassique de l'acide diglycolique

30,0 g, 0,3 mole, de bicarbonate de potassium

4,0 g d'Aerosil

Le mélange est chauffé au total pendant 3 h à 270°C mais, comme dans l'exemple 26, on remplace au bout de 2 h l'anhydride carbonique présent par de l'anhydride carbonique frais.

PI	FF	T, °C durée, h	AT %
270 (50°C)	880	270 2	48,5 DG, 45,8 CMT
150 (260°C)	190	270 1	5,1 DT, 0,6 S

EXEMPLE 28

Mélange de départ :

21,0 g, 0,1 mole, du sel dipotassique de l'acide diglycolique

8,3 g, 0,15 mole, d'hydroxyde de potassium à 88 %

5,0 g d'Aerosil

Comme dans l'exemple 26, on élimine l'anhydride carbonique de l'autoclave au bout de 2 h à 270°C, et on remplace par de l'anhydride carbonique frais.

. On

on rem-
pression

021708

PI	PF	T, °C durée, h	AT %
270 (50°C)	1050	270 2	87,1 DG, 31,2 CMT
150 (255°C)	150	270 1	1,2 DG, 0,5 S

EXEMPLE 29

Mélange de départ :

17,8 g, 0,1 mole, du sel disodique de l'acide diglycolique

8,3 g de carbonate de potassium anhydre

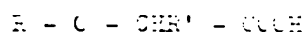
4,0 g d'Aerosil

L'essai est effectué comme dans l'exemple 26.

PI	PF	T, °C durée, h	AT %
270 (50°C)	950	270 2	83,3 DG, 15,0 CMT
150 (280°C)	170	270 1	2,7 S

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation d'acides éther-polycarboxyliques, caractérisé en ce que l'on fait réagir des acides éther-carboxyliques de formule générale :



dans laquelle R représente un radical alkyle en C_1-C_{22} à chaîne droite ou ramifiée éventuellement substitué par des groupes hydroxy ou carboxyle ou interrompu par des atomes d'oxygène et R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur en C_1-C_4 , à l'état de sels alcalins et en présence de carbonates alcalins, de bicarbonates alcalins ou d'hydroxydes alcalins et éventuellement de catalyseurs à base de métaux lourds et de diluants inertes, avec l'anhydride carbonique, à une température de 200 à 350°C, de préférence de 250 à 300°C, sous pression, de préférence sous une pression manométrique

001384

supérieure à 200 atmosphères, après quoi on transforme en acide libre le sel alcalin d'acide éther-polycarboxylique formé, par une technique connue en soi.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise les acides éther-carboxyliques de départ à l'état de sels de potassium.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction en présence de carbonate de potassium.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction à l'abri de quantités notables d'eau et d'oxygène.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur du fer en poudre.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur du zinc en poudre.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise le catalyseur en quantité de 0 à 15 %, de préférence de 0,5 à 5 % du poids du mélange de réaction.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on opère en présence de diluants solides ou liquides.

Bruxelles, le

23 OCT. 1974

P.Pon: Sté HENKEL & Cie. GmbH.

P.Pon: CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

